

L6

1 JP08239609/PN

=> d all

L6 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2005 JPO on STN
AN 1996-239609 JAPIO <<LOGINID::20050517>>
TI RECORDING FLUID
IN IIDA YASUHARU; FUJIMATSU SHINYA; ANDOU MUNENORI; TAMANO MICHIKO; YAGINUMA
MASAKI
PA TOYO INK MFG CO LTD
PI JP 08239609 A 19960917 Heisei
AI JP 1995-43912 (JP07043912 Heisei) 19950303
PRAI JP 1995-43912 19950303
SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1996
IC ICM C09D011-00
ICS C09D011-00
AB PURPOSE: To obtain an ink jet recording fluid which emits red light when
irradiated with ultraviolet rays and gives a record excellent in water
resistance by compounding a specific phosphor material, a water-soluble
solvent capable of dissolving the phosphor material, and water.
CONSTITUTION: This recording fluid is prepared by compounding 0.005-3.0wt.%
[tetra-4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedionato] europium complex
which is represented by the formula. has a tetra-n-butylammonium salt as
the counterion, and emits red light of 600-650nm when irradiated with
ultraviolet rays of 254-365nm as a phosphor material, 20-70wt.%
water-soluble
solvent (e.g. N-methyl-2-pyrrolidone) capable of dissolving the phosphor
material, water, and if necessary a binder component and other additives,
to give a solution
COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-239609

(43)公開日 平成8年(1996)9月17日

(51) Int.Cl.⁶

C09D 11/00

識別記号

PSZ

PSY

F I

C09D 11/00

PSZ

PSY

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L. (全7頁)

(21)出願番号 特願平7-43912

(22)出願日 平成7年(1995)3月3日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 飯田 保春

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン
キ製造株式会社内

(72)発明者 藤松 慎也

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン
キ製造株式会社内

(72)発明者 安藤 宗徳

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン
キ製造株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】記録液

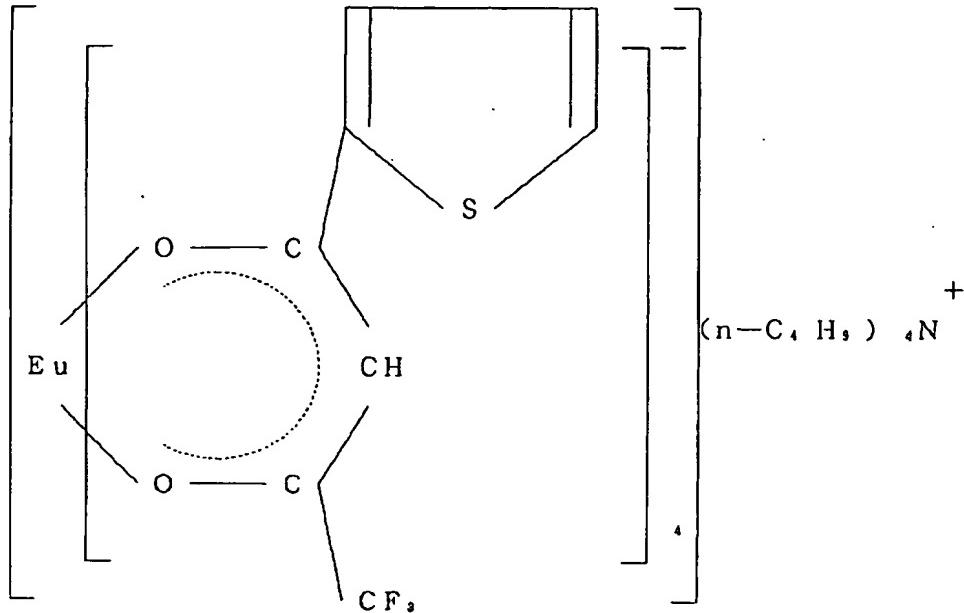
(57)【要約】

【構成】254～365nmの紫外線を照射すると、600～650nmの光を発する特定の構造を有する化合物と水溶性溶剤および水とをからなる記録液。

【効果】水を媒体としながらも耐水性の良好な記録物を得ることができ、該記録物は紫外線により赤色の発光を生じるので、この発光をセンサーで読み取ることができる。そこで、該記録液は、センサー読み取り機能を有する、隠し文字やセキュリティに関する印刷物等に利用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式にて示される蛍光材料、該蛍光材料を溶解する水溶性溶剤および水を含有することを特徴



【請求項2】 蛍光材料を0.005~3.0%含むことを特徴とする請求項1記載のインクジェット用記録液。

【請求項3】 水溶性溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを用いることを特徴とする請求項1ないし2いずれか記載のインクジェット用記録液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の技術分野】 本発明は、紫外線を照射すると可視化する記録液に関する。さらに詳しくは、紫外線を照射すると赤色に発光する耐水性に優れたインクジェット用の記録液に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来よりインクジェット用記録液としては、酸性染料、直接染料、塩基性染料等の水溶性染料をグリコール系溶剤と水に溶解したもの（特開昭53-61412、特開昭54-89811、特開昭55-65269）が、よく用いられている。水溶性染料としては、記録液の安定性を得るために、水に対する溶解性の高いものが一般的に用いられる。したがって、インクジェット記録物は、一般的に耐水性が悪く、水をこぼしたりすると容易に記録部分の染料のにじみを生じるという問題があった。

【0003】 このような耐水性の不良を改良するため、染料の構造を変えたり、塩基性の強い記録液を調製することが試みられている（特開昭56-57862）。また、記録紙と記録液との反応をうまく利用して耐水性の向上を図ることも行われている（特開昭50-49004、特開昭57-36692、特開昭59-2069

とするインクジェット用記録液。

【化1】

6、特開昭59-146889）。これらの方法は、特定の記録紙については著しい効果をあげているが、記録紙の制約を受けるという点で汎用性に欠け、また特定の記録紙以外を用いた場合には、水溶性染料を使用する記録液では記録物の充分な耐水性が得られないことが多い。

【0004】 また、耐水性の良好な記録液としては、油溶性染料を高沸点溶剤に分散ないし溶解したもの、油溶性染料を揮発性の溶剤に溶解したものがあるが、紫外光を照射することによって、記録物を発光せしめ可視化できるような材料となると種々の制約がありこののような記録液を調整することは困難であった。また、従来より種々の特殊用途において、通常の光では確認がしにくいが、特殊な光によって可視化したり、センサーでの読み取りを可能にするインキの開発が行われている。従来このような用途には、蛍光増白剤のように紫色に発光するものが用いられていた。このような蛍光増白剤は、水性の染料であるため、記録物が耐水性に劣る欠点があった。また、蛍光増白剤は紙、繊維等にも広く用いられているため、それらの発光との区別が付けにくいという欠点もあった。また、蛍光染料を樹脂で粒子化した蛍光顔料は、蛍光染料を樹脂等と混合したものであり、有機溶剤を用いると溶解して染料のように使用できるが、可視域にも吸収を有しており、蛍光を当てないと表示した文字、図形を人が目視で確認きるものであり、いわゆる隠しインキの材料としては用いることができなかつた。

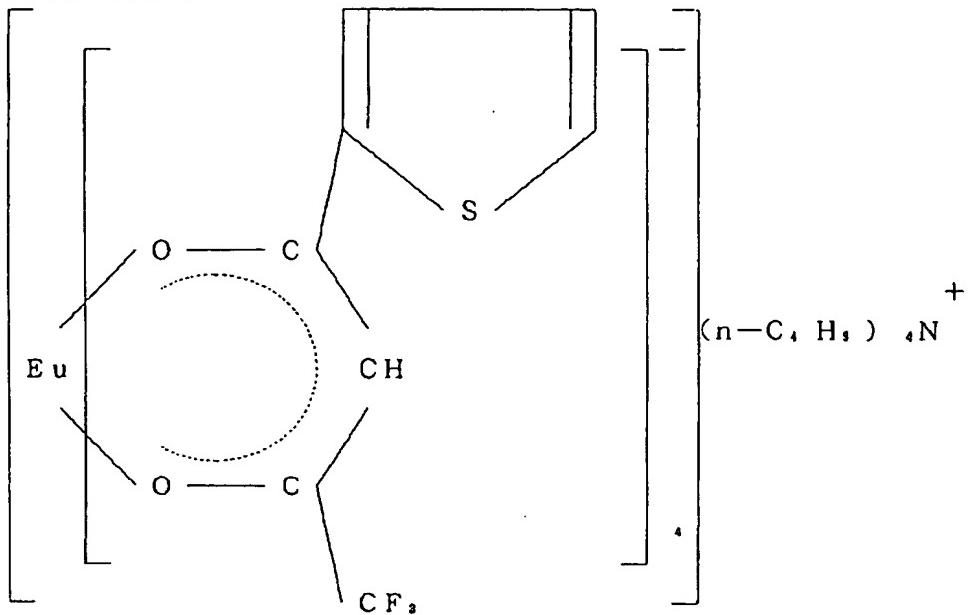
【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、紫外

線を照射と赤色に発光する耐水性の良好な記録物が得られるインクジェット用記録液を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下



【0007】該蛍光材料は、254～365 nmの紫外線を照射すると600～650 nmの赤色に発光するものである。また、紫外線を照射しないときは、着色していないので識別が容易ではなく、いわゆる隠しインキの材料として有用である。該蛍光材料は、4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1, 3-ブタンジオン化合物と過塩素酸ユーロピウムとを水酸化ナトリウムとともに、アセトン中に反応させることにより製造される、テトラ-n-ブチルアンモニウム塩を対イオンに有するテトラ4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1, 3-ブタンジオナート]ユーロピウム錯体であり、可視光のもとでは無色であり紫外光のもとでは赤色に発色する特性を有しており、発光強度が大きく、また、耐光性等にも優れる。該蛍光材料は、水に対する溶解性は殆どないが溶剤に対する溶解性を十分有するため、記録物の耐水性も良好であり、隠し印刷を目的とするインクジェット用の蛍光材料として極めて適している。

【0008】本発明では、蛍光材料の発光強度が強いので記録液中に0.005～3重量%用いることにより隠し印字物としての所望の検知が可能である。これよりも少ないと発光の読み取りが難しくなり、また、この範囲よりも多いと析出し易くなりノズル口をつまらせるなどのトラブルを起こし易くなる。

【0009】水溶性溶剤としては、蛍光材料の溶解性に優れるアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤、酢酸エチル等のエステル系溶剤、ジメチルスルフォキシド、N-メチル-2-ピロリド

記式にて示される蛍光材料、該蛍光材料を溶解する水溶性溶剤および水を含有することを特徴とするインクジェット用記録液である。

【化2】

ン、 γ -ブチルラクトン、ジオキサン等が用いられ、特にN-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチルラクトンが、蛍光材料に対する溶解力に優れると共に水との相溶性にも優れ、比較的低揮発性であるためノズル口をつまらせ難いので望ましい。また、臭気の点でも好ましい。本発明にて水は、蛍光材料の溶解には寄与しないが、記録液の溶媒成分として20～70%用いることが好ましい。この水は、記録液の溶媒成分の臭気、可燃性等を低減させる働きがあり、また、適度な蒸発性を有している。記録液の水性化の観点から、20～70%用いることが好ましい。70%以上の水の使用は、蛍光材料の溶解性を落とし、充分な蛍光強度を得る蛍光材料が使用できなくなる。

【0010】本発明の記録液は、溶剤の種類、バインダーの使用の有無、種類、量等を選択し、粘度、表面張力、電導度、乾燥性等を調節することによって、種々のプリンターや種々の被記録体に適用せしめることができる。記録液の特性としては、プリンターによって適性が異なるが、一般に粘度0.8～15 cps、表面張力20～60 dyn/cmが好ましい。コンティニュアス方式のプリンターに用いるときには、0.1～20 mS程度の電導度に調整することが望ましい。紙等の吸収性の被記録体を対象とするときは、下記のような記録液を用いることが好ましい。すなわち、本発明の蛍光材料、溶剤、必要に応じ、バインダー成分、添加剤等を溶解して記録液を作製する。

【0011】バインダー成分は蛍光材料を良好に定着させるためのものであり、上記溶剤および水に対する溶解

性が良好であり、記録液の粘度を適度に調整できるものとして、以下のような樹脂を挙げることができる。すなわち、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、天然樹脂系（アラビアゴム、ゼラチン等）、水溶性ないし分散性のアクリル系、スチレンーアクリル系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリウレタン系等の樹脂が用いられる。

【0012】これらの樹脂は、浸透性のある紙のような被記録体に対しては必ずしも必要とはしない。しかしながら、非浸透性の被記録体に対して記録を行う時には必要となるものであり、記録液中に0.5～1.0重量%，好ましくは、1～5重量%用いる。この量よりも少ないと非浸透性の被記録体に対して蛍光材料を十分に定着できない。また、この量よりも多くなると、記録液の吐出安定性を低下させことがある。また、蛍光材料の周囲を樹脂層が厚く覆うことになり、蛍光材料の発光の低下を招く恐れがあるばかりか、樹脂に起因する蛍光の発生も障害になる可能性をもっている。なお、樹脂を使用すると、記録物においてさらに強固な耐水性が得られる。

【0013】本発明にて溶剤としては、記録液のノズル部分での乾燥、記録液の固化を防止し、安定な記録液の噴射およびノズルの経時での乾燥を防止するものとして下記のような溶剤を加えて用いることができる。このような溶剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ケトンアルコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルエチレングリコールモノエチルエーテル、1,2-ヘキサンジオール、置換ピロリドン、2,4,6-ヘキサントリオール、テトラフルフリルアルコール、4-メトキシ-4メチルベンタノン等を例示できる。また、記録液の紙での乾燥を速める目的においては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類も用いることができる。これらの溶剤は、単独ないし混合して記録液の0～50%の範囲で用いる。

【0014】記録液の被印刷体が紙のようなときには、紙への記録液の浸透をはやめ見掛けの乾燥性を早くするため浸透剤を加えることができる。このような浸透剤としては、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル、アルキレングリコール、ポリエチレングリコールモノラウリルエーテル、ラウリル硫酸ナトリウム、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等を用いることができる。これらは、記録液の5%以下の使用量で十分な効果があり、これよりも多いと印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こし好ましくなくなる。

【0015】また、記録液の循環、あるいは、移動、また、記録液の製造時の泡の発生を防止するため消泡剤を添加することもできる。記録液の吐出安定性、記録画像の向上のため、下記のような界面活性剤を加えて用いることもできる。このような界面活性剤としては、アニオン性、非イオン性、カチオン性、両イオン性活性剤を用いることができる。アニオン性活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルジアリールエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸塩、ナフタレンスルホン酸フルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩、グリセロールボレイト脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステル等を例示できる。

【0016】非イオン性活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンプロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、フッ素系、シリコン系等の非イオン性活性剤が例示できる。カチオン性活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルビリジニウム塩、アルキルイミダゾリウム塩等を例示できる。両イオン性活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルアミノキサイド、ホスファジルコリン等が例示できる。

【0017】本発明の記録物は目視による識別がしにくいものであるが、着色剤を用いて記録物を識別し易くすることも可能である。このため、記録液中に蛍光材料と一緒に一般の顔料や染料も用いることができる。しかしながら、蛍光特性を十分発揮させるため、記録液の3%以下、このましくは2%以下の使用に止める必要がある。染料としては、含金属染料、分散染料、直接染料、酸性染料、油性染料等が用いられる。これらの染料は、無機塩の除去された精製染料が好ましい。

【0018】記録液の製造については、蛍光材料、溶剤、水、必要に応じ樹脂、添加剤等を混合し、攪拌して溶解し、必要に応じて希釈、他の添加剤を混合して記録液を製造する。混合攪拌は、通常の羽を用いた攪拌機による攪拌のほか、高速の分散機、乳化機等により行うことができる。混合された記録液は、希釈の前あるいは、後で孔径3μ以下のフィルターにて十分濾過する。このましくは、1.0μ以下のフィルターにて濾過することが好ましい。フィルターの濾過に先立って、遠心分離による濾過を用いることもでき、これは、フィルターによる

濾過における目詰まりを少なくし、フィルター使用可能期間が長くなる。

【0019】本発明により製造される記録液は、耐水性が著しく良好であるのでインクジェット用記録液として好適に用いられ、オフィスにおける書類の隠し文字、記号、ダンボールのマーキング、ナンバリング、バーコード等の認識しにくい記録物、セキュリティー機能を有する記録物の分野にて利用することができる。また、蛍光増白剤等の染料によって製造された記録液に較べ耐水性

蛍光材料	0. 3部
N-メチル-2-ピロリドン	66. 0部
精製水	23. 7部
エチレングリコール	10. 0部

蛍光材料をN-メチル-2-ピロリドンにて溶解したのち、精製水およびエチレングリコールを加えて攪拌機にて20分攪拌したのち0.45μのメンブランフィルターにて濾過し、記録液を製造した。粘度は4cpsであった。この記録液は、無色透明であり、溶剤臭の少ない記録液であった。この記録液をヒューレットパッカード社製「thinkjet」のカートリッジに入れて普通紙に記録

蛍光材料	0. 5部
N-メチル-2-ピロリドン	55. 0部
チオシアノ酸ナトリウム	1. 0部
エチレングリコール	5. 5部
イソプロピルアルコール	5. 0部
精製水	35. 0部

蛍光材料をN-メチル-2-ピロリドンにて溶解したのち、チオシアノ酸ナトリウムを溶解した精製水およびエチレングリコールを加えて攪拌機にて20分攪拌したのち0.45μのメンブランフィルターにて濾過し、記録液を製造した。粘度は2.3cpsであった。この記録液は、無色透明であり、溶剤臭の少ない記録液であった。この記録液を日立製作所社製「日立IJプリンタ

蛍光材料	0. 5部
N-メチル-2-ピロリドン	57. 0部
チオシアノ酸ナトリウム	1. 0部
エチレングリコール	5. 5部
ポリビニルアルコール	1. 0部
イソプロピルアルコール	2. 0部
精製水	35. 0部

蛍光材料をN-メチル-2-ピロリドンにて溶解したのち、チオシアノ酸ナトリウムおよびポリビニルアルコールを溶解した精製水およびエチレングリコールを加えて攪拌機にて20分攪拌したのち0.80μのメンブランフィルターにて濾過し、記録液を製造した。粘度は2.9cpsであった。この記録液は、無色透明であり、溶剤臭の少ない記録液であった。この記録液を日立製作所

蛍光材料	1. 0部
ジメチルスルフォキシド	2. 0部
N-メチル-2-ピロリドン	70. 0部

も良好であり、記録物の保存性に優れる特殊な画像を形成することができる。

【0020】

【実施例】以下、実施例に基づき、本発明をさらに詳細に説明する。実施例中、部および%は、重量部および重量%をそれぞれ表す。

【0021】【実施例1】下記の原料を混合し、水性の記録液を作製した。

蛍光材料	0. 3部
N-メチル-2-ピロリドン	66. 0部
精製水	23. 7部
エチレングリコール	10. 0部

を行った。記録物に254nmの紫外線を照射したところ、オレンジかかった赤色の発光(620nm付近)が確認できた。記録面に水を垂らしてインキのにじみを調べたが、インキのにじみ、流れ出しじゃなく充分な耐水性を有していた。

【0022】【実施例2】下記の原料を混合し、水性の記録液を作製した。

蛍光材料	0. 5部
N-メチル-2-ピロリドン	55. 0部
チオシアノ酸ナトリウム	1. 0部
エチレングリコール	5. 5部
イソプロピルアルコール	5. 0部
精製水	35. 0部

一」に入れて普通紙に記録を行った。記録物に254nmの紫外線を照射したところ、オレンジかかった赤色の発光が確認できた。記録面に水を垂らしてインキのにじみを調べたが、インキのにじみ、流れ出しじゃなく充分な耐水性を有していた。

【0023】【実施例3】下記の原料を混合し、水性の記録液を作製した。

蛍光材料	0. 5部
N-メチル-2-ピロリドン	57. 0部
チオシアノ酸ナトリウム	1. 0部
エチレングリコール	5. 5部
ポリビニルアルコール	1. 0部
イソプロピルアルコール	2. 0部
精製水	35. 0部

社製「日立IJプリンタ」に入れて普通紙に記録を行った。記録物に365nmの紫外線を照射したところ、オレンジかかった赤色の発光が確認できた。記録面に水を垂らしてインキのにじみを調べたが、インキのにじみ、流れ出しじゃなく充分な耐水性を有していた。

【0024】【実施例4】下記の原料を混合し、水性の記録液を作製した。

蛍光材料	1. 0部
ジメチルスルフォキシド	2. 0部
N-メチル-2-ピロリドン	70. 0部

エチルアルコール
精製水
チオシアノ酸ナトリウム
攪拌機にて 30 分溶解したのち 0. 45 μ のメンブランフィルターにて濾過し、記録液を製造した。粘度は 1. 9 c p s であった。この記録液を日立製作所社製「日立 I J プリンター」に入れてアルミニウム板の表面に記録
蛍光材料
樹脂（日本ポリマー製 リオクリル PC-52、固形分40%）
N-メチル-2-ピロリドン
精製水
グリセリン

製造は、蛍光材料、樹脂溶液、N-メチル-2-ピロリドンを加えてよく溶解し、溶解後、残りの溶剤にて希釈し、チオシアノ酸ナトリウムを加え記録液の調整を行った。その後、0. 8 μ のメンブランフィルターにて濾過を行い、ヒューレットパッカード社製「thinkjet」のカートリッジに日立製作所社製「日立 I J プリンター」に入れて紙の表面に記録を行った。記録物に 254 nm の

蛍光材料
ジエチレングリコールモノブチルエーテル
ジメチルスルフォキシド
N-メチル-2-ピロリドン
精製水

攪拌機にて 20 分溶解したのち 0. 45 μ のメンブランフィルターにて濾過し、記録液を製造した。この記録液をヒューレットパッカード社製「thinkjet」のカートリッジに入れて普通紙に記録を行った。記録物に 254 nm の紫外線を照射したところ、オレンジかかった赤色の

蛍光材料
ジエチレングリコールモノブチルエーテル
ジメチルスルフォキシド
エチレングリコール
イソプロピルアルコール
N-メチル-2-ピロリドン
精製水

攪拌機にて 20 分溶解したのち 0. 45 μ のメンブランフィルターにて濾過し、記録液を製造した。粘度は 2. 6 c p s であった。この記録液をマーシュ社製「マーシュ L C P」に入れてダンボールに記録を行った。記録物に 254 nm の紫外線を照射したところ、オレンジかかった赤色の発光（620 nm 付近）が確認できた。記録面に水を垂らしてインキのにじみを調べたが、インキのにじみ、流れ出しじゃなく充分な耐水性を有していた。

3. 0 部
20. 0 部
1. 0 部

を行った。記録物に 254 nm の紫外線を照射したところ、オレンジかかった赤色の発光が確認できた。

【0025】〔実施例 5〕

0. 7 部
1. 0 部
60. 0 部
25. 5 部
10. 0 部

紫外線を照射したところ、オレンジかかった赤色の発光が確認できた。記録面に水を垂らしてインキのにじみを調べたが、インキのにじみ、流れ出しじゃなく充分な耐水性を有していた。

【0026】〔実施例 6〕下記の原料を混合し、水性の記録液を作製した。

0. 5 部
5. 0 部
5. 0 部
50. 0 部
30. 0 部

発光（620 nm 付近）が確認できた。記録面に水を垂らしてインキのにじみを調べたが、インキのにじみ、流れ出しじゃなく充分な耐水性を有していた。

【0027】〔実施例 7〕下記の原料を混合し、水性の記録液を作製した。

0. 9 部
5. 0 部
1. 0 部
2. 0 部
5. 0 部
60. 0 部
25. 9 部

【0028】

【発明の効果】本発明により、水を媒体としながら耐水性の良好な記録物を得ることができる。この記録物は、紙等の下地と識別しにくい記録を行うことが可能であり、また、紫外光により赤色の発光を生じるので特殊な記録物としてセンサーでの読み取り、隠し文字、セキュリティーに関する印刷等に利用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 玉野 美智子
東京都中央区京橋二丁目 3番13号東洋イン
キ製造株式会社内

(72)発明者 柳沼 昌希
東京都中央区京橋二丁目 3番13号東洋イン
キ製造株式会社内